

#### (54) METHOD FOR INCREASING TEMPERATURE OF CARBON MONOXIDE CONVERTER

- (11) 58-185402 (A) (43) 29.10.1983 (19) JP  
 (21) Appl. No. 57-66955 (22) 20.4.1982  
 (71) OSAKA GAS K.K. (72) MASAHIKO MORIMOTO(3)  
 (51) Int. Cl. C01B3/16, C01B31/20

**PURPOSE:** To heat up a carbon monoxide converter to a required temperature, by supplying a Co-Mo- $Al_2O_3$  catalyst layer with the oxygen-containing gas to be processed, and heating the catalyst layer by the heat of reaction of hydrogen with oxygen contained in the feed gas.

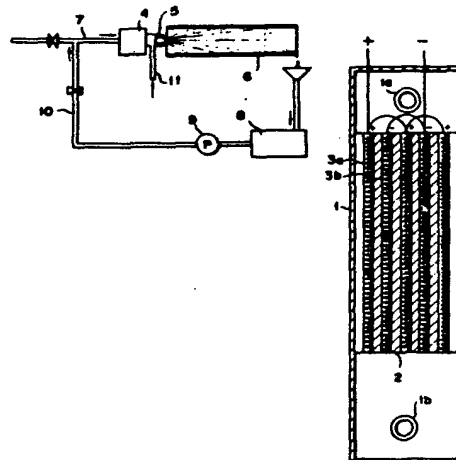
**CONSTITUTION:** When the gas production is interrupted, the temperature of the conversion catalyst layer in the carbon monoxide converter decreases. At the restarting of the carbon monoxide conversion process, the feed gas added preliminary with a specific amount of oxygen is fed to the carbon monoxide converter, and the catalyst layer is heated by the heat of water-producing reaction of hydrogen with oxygen contained in the gas on the catalyst. The oxygen-content of the feed gas is generally about 0.1~5.0vol% preferably about 0.5~3.0vol%. The oxygen source may be pure oxygen or air. The time necessary to heat up the catalyst layer to the stationary state can be shortened to about 1/3 compared with the conventional method.

#### (54) PREPARATION OF OXYGEN-CONTAINING WATER HAVING CONSTANT pH VALUE

- (11) 58-185403 (A) (43) 29.10.1983 (19) JP  
 (21) Appl. No. 57-67492 (22) 23.4.1982  
 (71) SHIZUO WATANABE (72) SHIZUO WATANABE  
 (51) Int. Cl. C01B13/00//A61K7/00, C01B5/00

**PURPOSE:** To prepare oxygen-containing water having particular properties and effects, by preparing an ozone-containing air using a mesh electrode, and absorbing said air in purified water having specific characteristics and obtained by the treatment with active carbon, etc.

**CONSTITUTION:** Water such as city water is treated with ion exchange resin and/or activated carbon to obtain purified water having a specific conductivity of about  $15\sim35\mu\Omega^{-1}/cm$  and pH of about 7.2~7.4. Separately, air is introduced through the inlet 1a into the container 1 furnished with alternately disposed mesh electrodes 3a and 3b, and sinusoidal alternating voltage of about 5,000V is applied between the electrodes 3a and 3b to obtain air containing large amount of ozone from the outlet 1b. The purified water and the ozone-containing air are pressed into the sprayer 4 through the tube 7 and the tube 11, respectively, and the water is sprayed through the nozzle 5 into the collection vessel 6. The oxygen-containing water having a constant pH value of between about 7.5 and 8.0 and a dissolved oxygen concentration of about 8~11ppm can be prepared by this process.



#### (54) FINE POWDER OF SURFACE-MODIFIED METAL OXIDE

- (11) 58-185405 (A) (43) 29.10.1983 (19) JP  
 (21) Appl. No. 57-68618 (22) 26.4.1982  
 (71) NIHON AEROJIRU K.K. (72) NOBUO FURUYA(1)  
 (51) Int. Cl. C01B13/14, C01B33/159, C01F7/02, C01G23/047, C09C1/30, C09C1/36, C09C1/40, C09C3/12, G03G9/08

**PURPOSE:** To obtain metal oxide fine powder useful for the improvement of fluidity and the control of electrical charge, by reacting the surface of metal oxide fine powder with an agent for making hydrophobic together with an amino group-containing silane coupling agent, thereby imparting the powder with the hydrophobic property and positive electrical charge.

**CONSTITUTION:** A powdered liquid is prepared by mixing (A) fine powder of metal oxide having a specific surface area of  $\geq 50m^2/g$  and (B) an organic solvent containing (i) a silane coupling agent having amino group and (ii) an agent for making hydrophobic. The amounts of the components (i) and (ii) are 5~20wt% each based on the metal oxide fine powder, and the weight ratio of (A):(B) is 1:2~5:1. The powdered liquid is heated at  $\geq 100^\circ C$  to obtain surface-modified metal oxide fine powder. The metal oxide is silica, alumina, titania, or their compound oxides and obtained by the vapor-phase hydrolysis. The silane coupling agent is e.g. aluminosilane, and the hydrophobing agent is e.g. silazane.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-185405

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和58年(1983)10月29日

C 01 B 13/14

7918-4G

33/159

7310-4G

C 01 F 7/02

7106-4G

C 01 G 23/047

6977-4G

C 09 C 1/30

7102-4J

1/36

7102-4J

1/40

7102-4J

3/12

7102-4J

G 03 G 9/08

7265-2H

発明の数 3

審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑮ 表面改質金属酸化物微粉末

⑯ 発明者 森井俊夫

四日市市川尻町2260

⑰ 特 願 昭57-68618

⑰ 出 願 人 日本アエロジル株式会社

⑱ 出 願 昭57(1982)4月26日

東京都港区南青山2丁目24番15

⑲ 発明者 古谷暢男

号

鈴鹿市長太新町2丁目12番22号

⑲ 代理人 弁理士 松井政広

明 細 書

1 発明の名称

表面改質金属酸化物微粉末

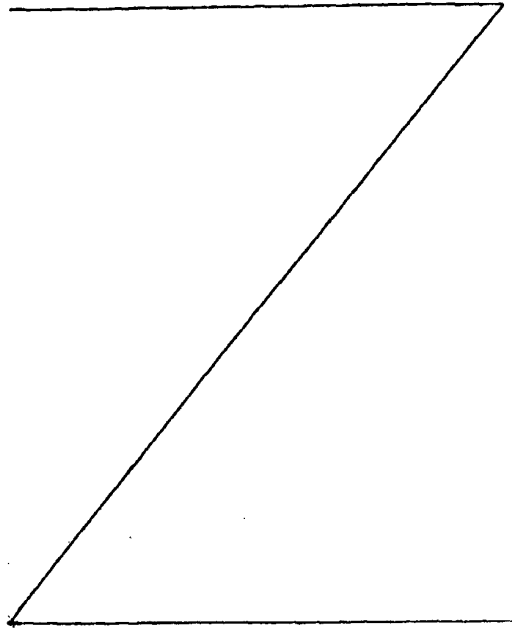
2 特許請求の範囲

1. その表面にアミノ基と疎水基を有し、その-OH基が封鎖された、少くとも $50 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する、表面がプラスまたはゼロに帯電した低嵩密度金属酸化物微粉末。
2. 特許請求の範囲第1項に記載の金属酸化物微粉末であつて、金属酸化物がシリカ、アルミナ、チタニア、または珪素、アルミニウム、チタンの少くとも2種の金属の共酸化物であるもの。
3. 特許請求の範囲第2項に記載の金属酸化物微粉末であつて、金属酸化物が気相加水分解法によつて製造されたものであるもの。
4. 少くとも $50 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する金属酸化物微粉末と、アミノ基を有するシランカップリング剤および疎水化剤を各々前記微粉末の5～20重量%に相当する量含む有機溶剤とを1対2ないし5対1の範囲の重量比で混合してパウダー

ドリキッドを形成しその後、 $100^\circ\text{C}$ 以上に加熱することを特徴とする金属酸化物微粉末の製造方法。

5. 特許請求の範囲第4項に記載の金属酸化物微粉末の製造方法であつて、金属酸化物が、シリカ、アルミナ、チタニア、または珪素、アルミニウム、チタンの少くとも2種の金属共酸化物であるもの。
6. 特許請求の範囲第5項に記載の金属酸化物微粉末の製造方法であつて、金属酸化物が気相加水分解法によつて製造されたものであるもの。
7. 特許請求の範囲第4項に記載の金属酸化物微粉末の製造方法であつて、アミノ基を含むシランカップリング剤がアミノアルコキシシランおよびポリエチレンイミン含有シランから選ばれるものであり、疎水化剤がシラザン、低級アルキルアルコキシシラン、シリコンオイル、水素化シリコンオイルから選ばれるものであるもの。
8. 電子複写機用トナーに該トナーの0.1～5重量%に相当する量のその表面にアミノ基と疎水基を有し、その-OH基が封鎖された、少くとも $50$

$\sigma^1/\sigma^2$ の比表面積を有する。表面がプラスまたはゼロに帯電した低密度金属氧化物微粉末を添加することとなる該トナーの流動性改善法。



やC48を感光媒体に用いる複写機にはマイナス帯電性のトナーが使用され、流動性改善のための添加剤としては、マイナス帯電性の疎水性シリカ微粉末、例えば西液デクサ社製B972などが好適に使用されてきた(特公昭54-16219、16220)。しかし近年レーザープリンターにおける反転現像や有機光半導体の開発が進みプラス帯電性トナーが要求されるに及び、その流動性改善のための添加剤にもプラスまたはゼロ帯電性の添加剤が求められるに至った。

本発明者はこの要求に応えるべく従来のマイナス帯電性のシリカ微粉末をアミノシランで処理してプラス帯電性への改善を試みたが、得られた微粉末は疎水性を示さず、目的を達し得なかつた。

そこで微粉末の表面により多量に疎水化剤やアミノシランを結合させる方法を求めて研究を続け、疎水性の微粉末シリカと疎水性の有機溶剤をある限定した重量比で混合すると、該疎水性の微粉末シリカが該疎水性有機溶剤の微細な液滴をとりかこみ液体を粉体化していわゆるパウダードリキッド

### 3. 発明の詳細な説明

本発明はシリカ、アルミナ、チタニア等の金属氧化物微粉末の表面に、疎水化剤およびアミノ基含有のシランカップリング剤の両方を反応させることによつて、該粉末に疎水性と帯電性を付与し、他の粉体添加到してその流動性の改善や帯電電荷の調整などに用いられる金属氧化物微粉末とその製造法およびその用途に関する。

従来、疎水性を付与されたシリカ微粉末が消火剤用のリン酸アンモニウム粉末やエポキシ系粉体原料、電子写真複写機用の乾式トナーなどに添加され、それらの粉末の固結防止や流動性改善の目的に広く使用されている。

これらの使用例においては、電子写真複写機用乾式トナーのように静電荷を与えて使用する場合も多く、この場合添加する材料の帯電性も問題となる。すなわち該トナーがマイナスに帯電させて使用するものであれば、マイナス帯電性の添加剤が望ましく、逆の場合にはプラス帯電性の添加剤が望ましい。従来、電子写真複写の主流であるB<sub>0</sub>

Dを形成することに着目して、該疎水性有機溶剤中に疎水化剤やアミノシランなどの処理剤を溶解させておいてパウダードリキッドを形成させることを試みたところ、得られたパウダードリキッドは粉体として取扱うことができ、低沸点溶剤を用いることにより加熱乾燥するだけで伊過の必要もなく簡単に固液分離が行われて原料微粉末に処理剤がきわめて均一に付着した状態になることを見出した。この場合有機溶剤を大量に用いるとパウダードリキッドは形成されず、ペースト状または乳濁状となり、この状態の微粉を伊過して固液分離することは不可能であり、加熱乾燥によつて析出を除去しても残った粉体は炭集してもはや出発時の微粉末にはもどらない。この点パウダードリキッドを経由する処理法はきわめてすぐれた方法であり、しかし得られた金属氧化物微粉末は十分な疎水性とプラス帯電性を示すことが確認された。

すなわち本発明によりその表面にアミノ基と疎水基を有し、その-OH基が封鎖された、少なくとも

50 m<sup>2</sup>/gの比表面積を有する。表面がプラスまたはゼロに帯電した低密度金属酸化物微粉末が提供される。

このような改質された微粉末を得るには限定された微粉末に対しアミノシランによる処理と疎水化剤による処理を順次別個に行なつてもよいし、同時に行なつてもよく、処理法の要点は処理剤と有機溶剤と微粉酸化物よりなるパウダードリキッドの状態を経由させて処理剤と微粉末の均一な分散をはかる点にある。

すなわち本発明により少くとも50 m<sup>2</sup>/gの比表面積を有する金属酸化物微粉末と、アミノ基を有するシランカップリング剤および疎水化剤を各々前記微粉末の5～20重量%に相当する量含む有機溶剤とを1対2ないし5対1の範囲の重量比で混合してパウダードリキッドを形成しその後、100℃以上に加熱することを特徴とする金属酸化物微粉末の製造方法が提供される。

本発明によれば、さらに電子複写機用トナーに該トナーの0.1～5重量%に相当する量のその表

荷に変えることができる。

表面を疎水化するための、いわゆる疎水化剤は低密度金属酸化物微粉末がその表面に有する水酸基と何等かの形で結合してこれを封鎖し、かつ自身が疎水性の基を有する化合物であるが、実用されているのは、疎水基を有するシランカップリング剤、シリル化剤、-OH基に親和性を有するいわゆるシリコンオイル等である。その具体例はシラザン、例えばヘキサメチルジシラザン、トリ低級アルキルアルコキシシラン、例えばトリメチルエトキシシラン、通常市販されているジメチルシリコンオイル（信越化学KF96、トーレスリコン8H200など）、メチル水素シリコンオイル（信越化学KF99、トーレスリコン8H1107など）が挙げられる。

両処理剤の使用量は金属酸化物微粉末を基準にして各々5～20重量%とするのがよい。5重量%以下では処理の効果が明瞭でなく、20重量%を超えると効果が飽和するからである。

表面電荷をプラスに変える目的で施される処理

面にアミノ基と疎水基を有し、その-OH基が封鎖された、少くとも50 m<sup>2</sup>/gの比表面積を有する、表面がプラスまたはゼロに帯電した低密度金属酸化物微粉末を添加することとなる該トナーの流動性改善法が提供される。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明において、出発材料である金属酸化物微粉末は気相高温加水分解法によつて得られるヒュムドシリカ、アルミナ、チタニアあるいは珪素、アルミニウム共酸化物で少くとも50 m<sup>2</sup>/gの比表面積を有し、一次粒子が50 nm以下の微粉末のもの、例えば日本アエロジル社製の「アエロジル200」、西独デグサ社製の「アルミナムオキサイドC」、「チタニウムオキサイドP-25」、「MOX-170」などが好適である。これらの微粉末酸化物は、その表面に水酸基を有しており、以下に説明するように有機珪素化合物と結合（反応）や水素結合などを介して容易に結合し、親水性で零またはマイナスの表面電荷をもつ表面の性質を、疎水性でなかつ零またはプラスの表面電

荷としてはアミノ基を有する有機珪素化合物が適している。アミノアルキルアルコキシシラン、具体的にはγ-アミノプロピルトリエトキシシラン  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ （日本ユニカー社A-1100）、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ （信越化学KBM605）、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ （トーレスリコン8Z6023）、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ （トーレスリコン8Z6085）等；ポリエチレンイミン含有シラン（トーレスリコン8Z6050）等のいわゆるアミノシランカップリング剤が反応性も高く、また市販もされており取扱も簡単で都合がよい。

金属酸化物微粉末にできるだけ均一に分散するために処理剤を溶解しうる有機溶剤で希釈して使用するのが望ましい。アミノシランカップリング

剤に対してはメタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類が適している。また酸水化剤に対してはベンゼン、トルエン、ヘキサンなどの炭化水素系や四塩化炭素、ペルクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素系溶剤が適している。アミノシランカップリング剤と酸水化剤を同時に処理したい場合は、両者を溶解する適当な溶剤がみあたらないので、アミノシランカップリング剤とは相溶性がなくエマルジョン状になるが微粉末との混合によるパウダードリキッドの形成に本質的には問題がないのでヘキサメチルジシラザンが反応してしまうようなアルコール類はさけて炭化水素系溶剤を使うのが望ましい。

処理剤の希釈液またはエマルジョンと被処理微粉末の混合比は2対1ないし1対5の範囲に選ぶべきである。混合比が2対1より大きいと溶液が多過ぎてペースト状ないしは乳濁状となり、1対5より小さいと溶液が少な過ぎて固まり状となりパウダードリキッドが形成されない。

本発明の方法は処理しようとする金属酸化物微

(例えばヘキサン)で希釈された酸水化剤(例えばヘキサメチルジシラザン)で処理してヘキサンを除去後、電流冷却器付のフラスコ中で150℃で4時間熱処理することにより得られた微粉末は親水性をも示すようになる。シランカップリング剤と酸水化剤で同時に処理する場合、これらの処理剤と有機溶剤の混合物はエマルジョンとなるが同様の操作によりパウダードリキッドになる。こうして表面処理された微粉末はいずれもプラス100～400Vの表面電荷を示しかつ親水性を示す。

通常用いられている成分を含有するトナーすなわち粒径が5～50μmの樹脂粉末と炭化物、鹽化物、カーボンブラック等の無機物の粉末および一成分系トナーの場合はさらに鉄、コバルト、ニッケルなどの合金や酸化物のような磁性体の粉末からなるトナーに、上述した方法によつて得られた表面改質金属酸化物微粉末を0.1から5重量部添加するとトナーの流動性がきわめてよくなる。流動性の改 の目安としては足の細いロートからの

粉末とアミノ基を含むシランカップリング剤の有機溶剤溶液とを1対2ないし5対1の範囲の重量比で混合し高速攪拌機付混合機で室温で十分混合分散する。分散時間は混合機によつても異なるが高速回転式ミキサー(8,000 r.p.m.)の場合3～5分で十分である。溶液は所定量を攪拌しているミキサーの上部から滴下あるいは噴霧して加えることが望ましい。混合機により混合分散された溶液を含む金属酸化物微粉末はふみふみした粉体パウダードリキッドである。次いでこのパウダードリキッドを乾燥器に入れ含まれている溶剤だけを完全に除去する。100℃以上で5分以上加熱する。窒素雰囲気中で加熱するのが望ましい。この加熱は溶剤の除去のみならず、反応の促進にも役立つと考えられる。こうして得られた微粉末には均一にアミノ基を含むシランカップリング剤が付着している。この段階で微粉末酸化物はプラス100～400Vの表面電荷を示すが、親水性はほとんどない。次いで上述のアミノシランカップリング剤で処理する方法と同様にして有機溶剤

流出状態を観察することも現実的であるが、トナーへ表面改質金属酸化物微粉末を添加したものとの静電密度の比較も優劣な判断基準である。すなわち該微粉末を添加することにより静電密度が大きくなると流動性が改善される傾向にある。本発明によつて得られた該微粉末を添加した場合添加しないものに比して一様に約10～15%の静電密度の増加がみられる。

本発明のもう一つの大きな目的であるプラスに帯電したトナーの電気量であるが、通常はトナーの流動性改善のために添加される親水性ヒュームドシリカはマイナスの電荷を有しているため、添加するとトナー全体のプラスの帯電量が低下してしまい欠点があつたが、本発明によつて得られた親水性表面改質金属酸化物微粉末は先に説明したようにそれ自身プラスの電荷を有しているためトナー全体のプラスの帯電量を損なうことなく流動性改善のための添加剤として使用できる。

また該微粉末を添加したトナーの帯電量は、該微粉末のもつ酸水化効果によりトナー自体の微電

性が極端に低下する結果、外気の湿度変化による帯電リークが、るしく小さくなるため、夏期冬期を通じ長期にわたって一定値を示し、かつナニ自体の吸着もないという疎水化効果との複合による効果ももたらされる。

以下に本発明を実施例をもつて具体的に説明する。

#### 実施例 1

比表面積  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  を有するヒュームドシリカ「アエロジル 200」20 重量部を家庭用ミキサーに入れ、8,000 r.p.m. で攪拌しながら、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン（日本ユニカ一社「A-1100」）2 重量部を 90 多エタノール 20 重量部で希釈した溶液をスポイトで滴下しながら加える。加え終つてから 3 分間攪拌を続け、後このパウダードリキッドをバットに移し乾燥器の中で窒素ガス雰囲気中  $110^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱しエタノールを除去する。得られた粉体を再び家庭用ミキサーに入れ、今度はヘキサメチルジシラゼン 4 重量部をヘキササン 16 重量部で希釈した溶

液を上述同様の方法で分散させヘキササンを除去する。こうして得られた粉体を量筒冷却器、攪拌機、融点計の付いた 1.5 のフラスコに  $150^\circ\text{C}$  で 4 時間加熱攪拌した。得られたヒュームドシリカは後記の方法によつて試験し評価するとき疎水化度 4.5 を示し、後記の方法によつて試験するとき、表面電荷もプラス 200 V を示した。

また処理前の微粉末と処理後の微粉末の少量を各々 2 枚の NaCl 板にはさんで薄膜とし赤外線吸収スペクトルを測定した。結果は第 1 図と第 2 図に示す通りであつた。この結果から、第 1 図において処理前の微粉末に見られた  $3750 \text{ cm}^{-1}$  および  $3400 \text{ cm}^{-1}$  の OH 基にもとづく吸収がアミノシランおよび疎水化剤処理後の微粉末では第 2 図に見られるように完全に消失して  $2900 \text{ cm}^{-1}$  付近の  $\text{CH}_2$  基にもとづく吸収のみになつており、OH 基が疎水化剤で封鎖されていることが示される。

#### 実施例 2

前記「アエロジル 200」20 重量部に前記「A-1100」2 重量部とヘキサメチルジシラ

ゼン 4 重量部の混合物をヘキササン 16 重量部で希釈したエマルジョン状の液を実施例 1 と同様家庭用ミキサーにて混合分散後ヘキササンを除去してからフラスコ中で  $150^\circ\text{C}$  4 時間加熱攪拌した。得られたヒュームドシリカは疎水化度 4.0、表面電荷プラス 400 V を示した。

#### 実施例 5

実施例 2 の「アエロジル 200」の代りに珪素アルミニウム共酸化物微粉末であるアグサ社製の「アエロジル MOX 170」を用いて同様の操作を行なつたところ、疎水化度 4.0、表面電荷 100 V の疎水性珪素アルミニウム共酸化物微粉末が得られた。

#### 実施例 6

実施例 2 の「アエロジル 200」の代りにヒュームドチタニア「チタニウムオキサイド P 25」を用いて同様の操作を行なつたところ疎水化度 4.0 表面電荷 400 V の疎水性チタニウムオキサイドが得られた。

実施例 1 から 6 における各金属酸化物微粉末の試験法は次の通りである。

#### 疎水化度評価試験

200 cc のビーカーに蒸留水 50 cc を入れ、さ

#### 実施例 3

実施例 1 の「アエロジル 200」の代りにヒュームドアルミナ「アルミナムオキサイド C」を、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランの代りに N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学 KBM 603）をエタノールの代りにメタノールを用いて同様の操作を行なつたところ疎水化度 3.5、表面電荷プラス 50 V の疎水性アルミナが得られた。

#### 実施例 4

実施例 1 の  $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランの代りに  $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン（トーレスリコーン社 SZ 6023）、結液としてメタノールを用いて

らに評価しようとする疎水性微粉末試料を0.2g入れる。試料が十分に親水性であれば完全に水面に浮いている。この試料の浮いている水に、小さなマグネティックスターラーで攪拌しながら先端を水中に入れたビュレットからメタノールを加えていく。メタノールが加えられるにつれて水面に浮いていた試料粉末は濡れて水中に分散していく。浮いている試料がなくなり完全に濡れてしまった点のメタノールの添加量を読む。測定値を $a$ として疎水化度を次式で定義する。

$$\text{疎水化度} = \frac{a}{50+a} \times 100$$

従つて疎水化度の値が大きい程、高濃度のメタノール水溶液にならないと濡れないことから疎水性が高いことになる。

#### 表面電荷測定法

ポリエチレンの袋に入れておいた試料粉末を接地したアルミニウム板上に静かに注いで静電産業(株)静電気測定器「スタチロンM」を用いて上方3cmの位置で測定した。

添加微粉炭化物 添加量(重量%) 静電密度( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )

	0	0.55
実施例1の炭化物	0.5	0.61
実施例2の炭化物	0.5	0.60
実施例3の炭化物	0.5	0.63
実施例4の炭化物	0.5	0.61
実施例5の炭化物	0.5	0.63
実施例6の炭化物	0.5	0.62

#### 4. 図面の簡単な説明

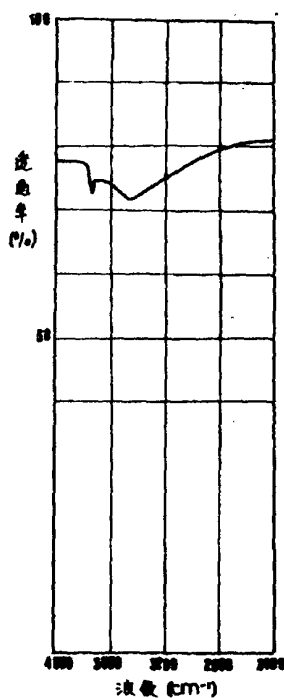
第1図と第2図は本発明の方法によつて処理する前と後のシリカの赤外線吸収スペクトル図である。

特許出願人 日本アエロジル株式会社  
代理人 弁理士 松井 政 広

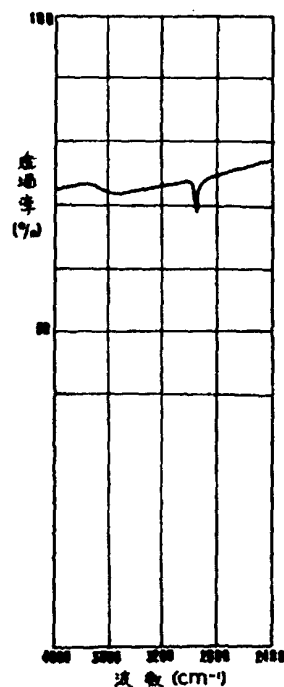
#### 流動性評価試験

微粉末試料0.5gを500 $\text{cm}^3$ のガラス容器に入れ重力落下方式で作動するターブラーミキサー(スイス、パツホツヘン社製)を用いて100gの静電密度0.55 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ のトナーを25gに4等分し、90 r. p. m. 5分間つづ混合しながら加えていく。こうして得た試料添加のトナーを100 $\text{cm}^3$ のメスシリンダーに静かに入れてその重量を測定した。実施例1～6で得た表面改質金属炭化物微粉末についての結果を次表に示す。いずれも10～15%の静電密度の増加がみとめられた。また5mmのオリフィスをもつガラス製ロートを用いて落下試験をしたところいずれも良好な流動性を示した。

第1図



第2図



手続補正書 (方式)

昭和 57 年 6 月 10 日

特許庁長官 島田 春樹 殿

1. 事件の表示

昭和 57 年特許 第 068618 号

2. 発明の名称 表面改質金属酸化物微粉末

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒105  
住 所  
シラネ  
氏 名 (名称) 日本アエロジル株式会社

4. 代 理 人

住 所 東京都港区西新橋 2 丁目 15 番 17 号  
新橋レインボービル 2 階 (〒105)  
電話 (03) 502-2683 ~ 4  
氏 名 弁護士 7119 松井 政 広



5. 補正命令の日付 自発

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象 明細書の特許請求の範囲及び発明の詳細な説明の各欄

8. 補正の内容 別紙のとおり



法。

5. 特許請求の範囲第 4 項に記載の金属酸化物微粉末の製造方法であつて、金属酸化物が、シリカ、アルミナ、チタニア、または珪素、アルミニウム、チタンの少くとも 2 種の金属共酸化物であるもの。

6. 特許請求の範囲第 5 項に記載の金属酸化物微粉末の製造方法であつて、金属酸化物が気相加水分解法によつて製造されたものであるもの。

7. 特許請求の範囲第 4 項に記載の金属酸化物微粉末の製造方法であつて、アミノ基を含むシランカップリング剤がアミノアルコキシシランおよびポリエチレンイミン含有シランから選ばれるものであり、脱水化剤がシラザン、低級アルキルアルコキシシラン、シリコンオイル、水素化シリコンオイルから選ばれるものであるもの。

8. 電子顕微鏡用トナーに該トナーの 0.1 ~ 5 重量%に相当する量のその表面にアミノ基と親水基を有し、その -OH 基が封鎖された、少くとも 50  $m^2/g$  の比表面積を有する、表面がプラスまたはゼロに帯電した低嵩密度金属酸化物微粉末を添加

特開昭 58-185405 (7)

補正の内容

1. 特許請求の範囲を次のように訂正する。

「1. その表面にアミノ基と親水基を有し、その -OH 基が封鎖された、少くとも 50  $m^2/g$  の比表面積を有する、表面がプラスまたはゼロに帯電した低嵩密度金属酸化物粉末。

2. 特許請求の範囲第 1 項に記載の金属酸化物微粉末であつて、金属酸化物がシリカ、アルミナ、チタニア、または珪素、アルミニウム、チタンの少くとも 2 種の金属の共酸化物であるもの。

3. 特許請求の範囲第 2 項に記載の金属酸化物微粉末であつて、金属酸化物が気相加水分解法によつて製造されたものであるもの。

4. 少くとも 50  $m^2/g$  の比表面積を有する金属酸化物微粉末と、アミノ基を有するシランカップリング剤および脱水化剤を各々前記微粉末の 5 ~ 20 重量%に相当する量含む有機溶剤とを 1 対 2 ないし 5 対 1 の範囲の重量比で混合してパウダードリキッドを形成しその後、100℃以上に加熱することを特徴とする金属酸化物微粉末の製造方

法。することからなる該トナーの流動性改善法。」

2. 発明の詳細な説明の欄において次のように訂正する。

(a) 4 頁 5 行目の「帯電性を」を「プラスの帯電性を」に訂正する。

(b) 6 頁 16 行目の「しかし」を「しかも」に訂正する。

(c) 8 頁 4 行目の「ことなる該トナー」を「ことからなる該トナー」に訂正する。

(d) 9 頁 16 ~ 19 行の「両処理剤の使用量は…飽和するからである。」を削除し、10 頁 17 行目と 18 行目の間に「両処理剤の使用量は…飽和するからである。」を挿入する。

(e) 17 頁 2 ~ 3 行目の「家庭ミキサー」を「家庭用ミキサー」に訂正する。

(f) 19 頁 4 行目の「マグネティックスターラー」を「マグネティックスターラー」に訂正する。